

Niklas Pasanen

**KASVIHUONEKAASUPÄÄSTÖT JA NII-  
DEN VÄHENTÄMISMAHDOLLISUUDET  
AKTIIVILIETEPROSESSIA KÄYTTÄ-  
VILLÄ YHDYSKUNTAJÄTEVEDENPUH-  
DISTAMOILLA**

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Kandidaatintyö  
Lokakuu 2020

# TIIVISTELMÄ

Niklas Pasanen: Kasvihuonekaasupäästöt ja niiden vähentämismahdollisuudet  
 aktiivilieteprosessia käyttävillä yhdyskuntajätevedenpuhdistamoilla  
 Greenhouse gas emissions and possible ways to mitigate them in wastewater treatment  
 plants using activated sludge process  
 Kandidaatintyö  
 Tampereen yliopisto  
 Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma  
 Lokakuu 2020

Yhdyskuntajätevedenpuhdistamot ovat merkittävä osa jätehuoltoa ja jäteveden puhdistusvaatimukset on kirjattu lakiin. Suomi on osana Pariisin ilmastopöytäkirjasta sitoutunut vähentämään kasvihuonekaasupäästöjään. Kunnianhimoisten ilmastotavoitteiden myötä päästövähennyspainetta kohdistuu myös jätehuoltosektoriin ja tätä myötä edelleen jätevedenpuhdistamoihin, joissa on tähän asti keskitytty haihduntapäästöjen sijaan laitosten energiankulutukseen ja varmistamaan mahdollisimman tehokas puhdistustulos. Jätevedenpuhdistamoilla syntyvää hiilijalanjälkeä voidaan pienentää joko vähentämällä prosessien energiankulutusta, lisäämällä tuotetun energian määrää tai vähentämällä prosesseissa syntyviä haihduntapäästöjä.

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on tutkia aktiivilieteprosessiin perustuvilla yhdyskuntajätevedenpuhdistamoilla syntyviä kasvihuonekaasupäästöjä ja niiden syntypaikkoja sekä muodostumista. Tämän jälkeen etsitään alan kirjallisuustalteen keinoja, joilla mahdollisia haihduntapäästövähennyksiä olisi mahdollista saavuttaa.

Jätevedenpuhdistusprosessi koostuu mekaanisesta, biologisesta ja kemiallisesta puhdistusosuudesta. Yleisin käytössä oleva biologinen puhdistusprosessi on niin sanottu aktiivilieteprosessi, jossa lietteen sisältämät mikrobit käyttävät jäteveden orgaanista ainetta ravinnokseen. Jätevedenpuhdistamoilla syntyvät haihduntapäästöt koostuvat dityppioksidista  $N_2O$ , metaanista  $CH_4$  ja hiilidioksidista  $CO_2$ . Prosesseissa haihtuvia hiilidioksidipäästöjä ei IPCC:n linjausten mukaisesti lasketa mukaan laitosten kasvihuonekaasupäästöihin, koska jäteveden orgaaninen aines ei ole fossiiliperäistä. Dityppioksidipäästöistä jopa 90 % muodostuu aktiivilieteprosessin ilmastusaltaissa nitrifikaation ja denitrifikaation seurauksena. Metaanipäästöistä arviolta 75 % on peräisin lietteenkäsittelyprosessista ja etenkin primääri- ja sekundäärilietteen anaerobisesta mädätyksestä. Metaanin lämmityspotentiaali ilmakehässä on 84- ja dityppioksidilla 264-kertainen hiilidioksidin verrattuna. Lisääntynyt kasvihuonekaasupitoisuus ilmakehässä lisää Maasta avaruuteen säteilevän infrapunasäteilyn absorboitumista ilmakehään, jolloin entistä suurempi osa lämpösäteilyä palaa Maan pinnalle nostaen keskilämpötilaa.

Dityppioksidipäästöjä voidaan vähentää optimoimalla ilmastusprosessin toimintaa, jolloin olosuhteet pysyvät nitrifikaatiolle ja denitrifikaatiolle optimaalisina eikä dityppioksidipäästöjä pääse muodostumaan liikaa. Vaihtoehtoisesti dityppioksidipäästöt voidaan ohjata erilaisten biosuodattimien läpi, jolloin voidaan saavuttaa jopa 75–99 % reduktio. Tutkimuksessa on myös uudenlaisia ja entistä tehokkaampia typenpoistoprosesseja, jotka perustuvat metaanin hapettamiseen dityppioksidilla CANDO-prosessissa, anaerobiseen mikrobien hyödyntämiseen Anammox-prosessissa tai mikrolevien käyttöön.

Metaanipäästöjen vähentämiseksi voidaan käyttää jo yleisesti käytössä olevaa ylijäämämetaanin ja -biokaasun soihduttamista. Kehitteillä on lisäksi menetelmiä myös metaanin hapetukseen kaasufaasista biosuodattimien avulla.

Kirjallisuuskatsauksen perusteella kasvihuonekaasupäästöt vaihtelevat hyvin paljon laitoksittain ja riippuvat voimakkaasti myös jäteveden koostumuksesta ja fysikaalisista ominaisuuksista. Vaikka jätevedenpuhdistamoiden kasvihuonekaasupäästöt ovat yhteiskunnallisessa mittakaavassa pienet, ne ovat merkittävä osa jätehuoltosektorin päästöistä. Päästöjä on mahdollista pienentää merkittävästi jo olemassa olevilla laitoksilla ja haihduntapäästöt tulisi ehdottomasti huomioida tulevien investointien ja laitosten suunnittelussa. Huomioitavaa on kuitenkin myös se, ettei haihduntapäästöjä huomioidessa voi unohtaa myöskään laitosten puhdistustehoa ja energiatehokkuutta.

Avainsanat: Aktiivilieteprosessi, dityppioksidi, jätevedenkäsittely, metaani

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. KASVIHUONEKAASUPÄÄSTÖT JÄTEVEDENPUHDISTAMOILLA .....	3
2.1 Jätevedenkäsittelyprosessi .....	3
2.2 Jätevedenkäsittelyssä syntyvät kasvihuonekaasupäästöt .....	5
2.2.1 Dityppioksidipäästöjen muodostuminen .....	8
2.2.2 Metaanipäästöjen muodostuminen .....	10
2.3 Kasvihuoneilmiö .....	11
3. DITYPPIOKSIDIPÄÄSTÖJEN VÄHENTÄMINEN .....	13
3.1 Ilmastuksen prosessiparametrien optimointi .....	13
3.2 Dityppioksidipäästöjen käsittely .....	14
3.3 Uudet typenpoistomenetelmät .....	15
3.3.1 Osittainen nitritaatio ja Anammox-prosessi .....	15
3.3.2 CANDO-prosessi .....	16
3.3.3 Mikroleväsovellukset .....	18
4. METAANIPÄÄSTÖJEN VÄHENTÄMINEN .....	20
4.1 Metaanin soih tupoltto .....	20
4.2 Metaanin talteenotto varastointisäiliöistä .....	20
4.3 Biosuodatusjärjestelmät ja metaanin hapetus .....	21
5. JOHTOPÄÄTÖKSET .....	23
LÄHTEET .....	25

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

AOM	engl. anaerobic oxidation of methane, metaanin anaerobinen hapetus
AVL	asukasvastineluku
A/V	engl. area to volume, putken pinta-alan ja tilavuuden suhde
BOD <sub>7</sub>	biologinen hapenkulutus mikrobien toimesta seitsemässä päivässä
CANDO	engl. Coupled Aerobic-anoxic Nitrous Decomposition, yhdistetty aerobinen ja anoksinen typen hajottaminen
COD	engl. chemical oxygen demand, kemiallinen hapenkulutus
DO	engl. dissolved oxygen, liuennut happi
EPA	Environmental Protection Agency, Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto
GWP	engl. global warming potential, lämmityspotentiaalia ilmakehässä kuvaava termi
HRT	engl. hydraulic retention time, veden viipymä
HSY	Helsingin Seudun Ympäristöpalvelut
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change, hallitustenvälinen ilmastomuutospaneeli
SRT	engl. sludge retention time, lieteikä

# 1. JOHDANTO

Jätevedenkäsittelystä määrätään Suomessa ja Euroopassa yleisestikin lainsäädännöllä, jonka tavoitteena on suojella laskuvesistöjen lisäksi ihmisten terveyttä. Jätevesi määritellään Suomessa ympäristönsuojelulaissa sellaiseksi käytöstä poistetuksi vedeksi, josta voi aiheutua ympäristön pilaantumista. Yhdyskuntajätevesi sisältää talousjätevettä sekä talous- ja teollisuusjäteveden tai huleveden sekoitusta. [1] Yhdyskuntajätevedenpuhdistamoille ulkopuolelta tulevien influenttijätevesien lisäksi lietteenkäsittelyprosesseissa syntyy myös niin sanottuja rejektivisiä, jotka johdetaan uudelleen puhdistettavaksi [2, s. 26].

Jätevedenkäsittelyssä syntyy hiilidioksidi- ( $\text{CO}_2$ ), dityppioksidi- ( $\text{N}_2\text{O}$ ), ja metaanipäästöjä ( $\text{CH}_4$ ) prosessin eri vaiheissa. Yleisesti hallitustenvälisen ilmastomuutospaneeli IPCC:n (Intergovernmental Panel on Climate Change) linjausten mukaisesti laitosten prosesseissa syntyviä hiilidioksidipäästöjä ei lasketa mukaan laitosten kasvihuonekaasupäästöihin, sillä jäteveden orgaaniseen ainekseen sitoutunut hiili on niin sanottua nopeakiertoista hiiltä eikä sitä siten lasketa fossiiliperäiseksi [3, s. 6.6].

Jätevedenpuhdistamoilla kasvihuonekaasupäästöjä syntyy sekä suoraan prosesseissa tapahtuvien reaktioiden seurauksena haihduntapäästöinä että epäsuorasti laitosten energiankulutuksen muodossa muun muassa lämmityksen ja prosessien sähkönkulutuksen seurauksena. Haihduntapäästöjen määrä vaihtelee paljon eri laitosten välillä ja riippuu monesta eri tekijästä. Kuitenkin jätevedenpuhdistamoilla on mahdollista myös tuottaa puhdistamon tarpeisiin riittävä määrä energiaa paikallisesti saavuttaen samalla riittävän puhdistustuloksen. [4] Jätevedestä erotettavan lietteen käsittelyn yhteydessä syntyvää biokaasua on mahdollista hyödyntää paikallisesti yhdistettyyn sähkön ja lämmön tuotantoon. Biokaasua voidaan myös edelleen jalostaa puhdistamalla liikennekäyttöön paremmin sopivaksi. [5, s. 4] Jätevedenpuhdistamoilla biokaasua onkin yleensä varastoituna reaktorin tarpeisiin vain 1–24 tunnin ajaksi, mikäli kaasuntuotanto keskeytyy [6, s. 41].

Tässä työssä on tarkoitus tutkia haihduntapäästöjen muodostumista jätevedenpuhdistamoilla sekä päästövähennysmahdollisuuksia prosessitasolla ja siten aiheetta sivuavat kokonaisuudet, kuten viemäröinti ja laitosten energiatehokkuus sivuutetaan eikä niitä ole

tarkoitus tarkastella sellaisinaan. Tavoitteena on löytää keinoja, jotka sopivat jo olemassa oleville puhdistamoille tai joita voidaan pohtia tulevia laitoksia suunniteltaessa. Yleisimmin jäteveden biologinen puhdistus toteutetaan niin kutsutulla aktiivilieteprosessilla, jossa jätevedestä erotetaan typpeä ja orgaanista ainetta [7, s. 68–69]. Työssä tarkastellaan lähtökohtaisesti siis vain aktiivilieteprosessia käyttäviä laitoksia, mutta osa keinoista saattaa soveltua myös muunlaisille jätevedenpuhdistamoille.

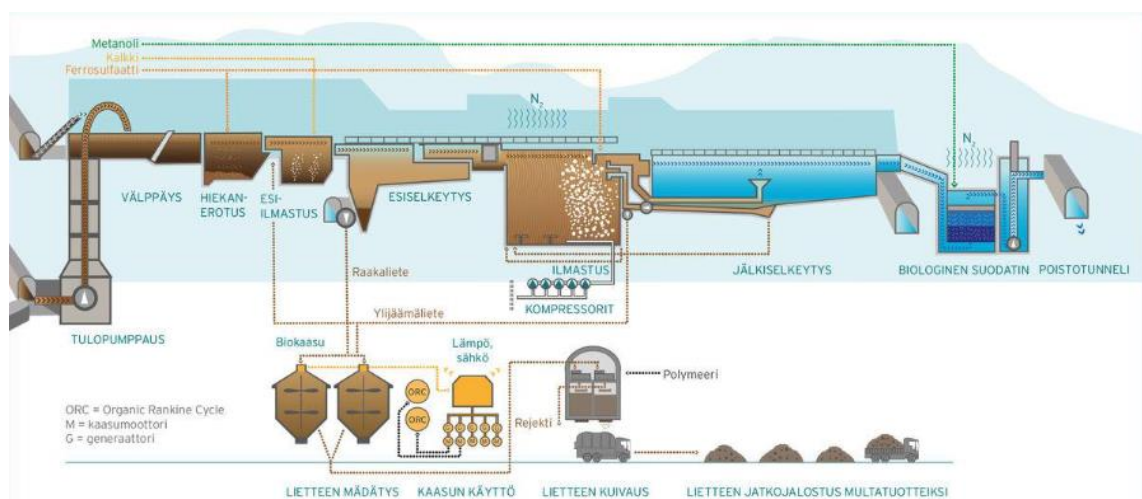
Luvussa 2 käsitellään ensin jätevedenpuhdistusprosessin toimintaa lyhyesti. Tämän jälkeen samassa luvussa tarkastellaan, millaisia kasvihuonekaasupäästöjä missäkin osaprosessissa syntyy. Luvun lopussa tarkastellaan lyhyesti ilmastonmuutosta säteilylämmönsiirron ilmiönä. Luvussa 3 arvioidaan dityppioksidipäästöjen vähennysmahdollisuuksia muutamalla eri menetelmällä. Luvussa 4 keskitytään metaanipäästöjen vähentämiseen ja metaanipäästöjen hyödyntämiseen. Lopuksi luvussa 5 kootaan tärkeimmät johtopäätökset työstä.

## 2. KASVIHUONEKAASUPÄÄSTÖT JÄTEVEDEN-PUHDISTAMOILLA

Jätevedenkäsittelyssä syntyvät kasvihuonekaasupäästöt ovat pääasiassa peräisin joko laitosten käyttämästä energiasta ja eri yksikköprosesseissa syntyvistä reaktiotuotteista [8]. Tavallisesti aktiivilieteprosessia käyttävillä jätevedenpuhdistamoilla yksikköprosessit lietteenkäsittely mukaan luettuna sisältävät sekä aerobisia, anaerobisia että anoksisia vaiheita [2, s. 47–53].

### 2.1 Jätevedenkäsittelyprosessi

Tyypillinen jätevedenpuhdistusprosessi koostuu mekaanisesta, biologisesta sekä useimmiten myös kemiallisesta puhdistusvaiheesta [9, s. 264]. Kuvassa 1 on esitetty Helsingin Viikinmäessä sijaitsevan HSY:n (Helsingin Seudun Ympäristöpalvelut) operoiman, Pohjoismaiden suurimman jätevedenpuhdistamon, puhdistusprosessi.



**Kuva 1:** Aktiivilieteprosessia käyttävän HSY:n Viikinmäen jätevedenpuhdistamon puhdistusprosessi [10].

Kuvan 1 mukainen puhdistusprosessi esittää kokonaisuudessaan hyvin tyypillistä yhdyskuntajätevedenpuhdistamoa, jossa on käytössä aktiivilieteprosessi biologisena puhdistusmenetelmänä. Noin 99 % suomalaisista jätevesistä käsiteltiinkin aktiivilieteprosessia käyttävillä jätevedenpuhdistamoilla vuonna 2010 [11, s. 83].

Mekaaninen puhdistusvaihe koostuu ensin välppäyksestä ja hiekanerotuksesta, joissa poistetaan lähinnä suurikokoinen kiintoaine ja hiekka. Esi-ilmastuksessa, joka voidaan toteuttaa myös hiekanerotuksen yhteydessä, altaaseen puhallettava ilma erottaa jätevedestä vettä kevyempiä aineita, lisää käsiteltävän jäteveden happipitoisuutta ja haihduttaa

joitakin kaasuja. [2, s. 46–47] Esiselkeytysvaiheessa kiinteä aines laskeutuu painovoimapohjaisesti selkeytysaltaan pohjalle, josta primääriliete ohjataan eteenpäin lietteenkäsittelyprosessiin [9, s. 510]. Tehokkaassa esiselkeytyksessä jätevedestä saadaan poistettua 50–70 % kiintoaineksesta ja 25–40 % biologisesta hapenkulutuksesta ( $BOD_7$ ) [9, s. 506].

Tyypillisesti kemiallisella puhdistusvaiheella tarkoitetaan fosforin saostamista jätevedestä rauta- tai alumiinisuoloja sisältävien kemikaalien, kuten ferro- tai alumiinisulfaatin avulla [9, s. 540–541]. Fosforin saostuksen lisäksi kemikaaleja tarvitaan muun muassa lietteen käsiteltävyyden parantamiseen ja pH:n säätöön [2, s. 42]. Kemiallinen saostus voidaan suorittaa usein aktiivilieteprosessin yhteydessä niin sanottuna rinnakkaissaostuksena [9, s. 543].

Biologisen vaiheen tarkoituksena on orgaanisen aineksen sekä ravinteista erityisesti typen erottaminen jätevedestä. Yleisin käytössä oleva biologinen puhdistusmenetelmä on aktiivilieteprosessi, joka tapahtuu ilmastus- sekä jälkiselkeytysaltaissa ja kattaa lisäksi näiden välillä kiertävän palautuslietekierron. Ilmastusaltaat koostuvat nitrifikaatiolle ja orgaanisen aineksen erotukselle vaadittavasta aerobisesta eli hapellisesta osasta ja denitrifikaation vaatimasta anoksisesta eli vapaata happea sisältämättömästä osasta. Fosforinpoisto voidaan toteuttaa myös biologisesti, jolloin sille tarvitaan vielä erillinen anaerobinen osa. [2, s. 43–44] Aktiiviliete käsittää biomassan, jossa mikrobit ovat kiinnittyneinä suspendoituneisiin hiukkasiin tai ovat vapaina vedessä [7, s. 68–69]. Ilmastuksella pyritään pitämään altaan olot aerobisina ja aktiiviliete liikkeessä, jotta mikrobit kykenisivät käyttämään ravintonaan jäteveden sisältämiä orgaanisia hiiliyhdisteitä [7, s. 69]. Mikrobitoiminnan seurauksena syntyy vettä, hiilidioksidia ja uusia mikrobisoluja, jotka kasvattavat aktiivilietteen määrää. Jos viipymä ilmastusaltaassa on tarpeeksi suuri ja olosuhteet, kuten ilmastustilavuus, happipitoisuus, lämpötila ja pH, ovat kunnossa, tapahtuu nitrifikaatio eli ammoniumtypen muuttuminen nitriitti- ja nitraattimuotoon mikrobitoiminnan seurauksena. [2, s. 44]

Jälkiselkeytysvaiheessa lietteen annetaan laskeutua, minkä jälkeen suurin osa siitä ohjataan takaisin ilmastusaltaaseen ja ylijäämä- eli sekundääriliete ohjataan edelleen lietteenkäsittelyprosessiin [9, s. 517–518]. Puhdistusprosessin viimeisenä osana ennen vesistöön purkua voi vielä olla esimerkiksi puhdistetun jäteveden hygienisointi sen sisältämien patogeenien tuhoamiseksi tai biologinen suodatus jäljellä olevien ravinteiden poistamiseksi [2, s. 49–50].



Lietteenkäsittely alkaa lietteen tiivistyksellä, jossa lietteen vesipitoisuutta pienennetään. Tämän jälkeen on vuorossa stabilointi, jolla pyritään keskeyttämään lietteen mikrobitoiminta lietteen hygieenisen laadun parantamiseksi. [2, s. 51] Tyypillisesti stabilointi voidaan suorittaa mädättämällä ja esimerkiksi Suomessa syntyneestä yhdyskuntalietteestä mädätettiin 73 % vuonna 2016 [12, s. 6]. Mädätys tapahtuu suurissa anaerobisissa mädätysreaktoreissa, joissa lämpötila on noin 35–37 °C tai 50–55 °C riippuen siitä, onko kyseessä termo- vai mesofiilinen prosessi [5, s. 12]. Anaerobisissa oloissa mikrobit käyttävät ravinnokseen lietteen sisältämää orgaanista ainetta, minkä seurauksena vapautuu biokaasua eli pääasiassa metaanin ja hiilidioksidin seosta [5, s. 5]. Mädätyksessä lietteestä erottunut niin sanottu rejektivesi ohjataan takaisin puhdistusprosessiin [2, s. 52]. Ennen lietteen hyötykäyttöä sen vedenluovutusominaisuuksia parannetaan vielä kunnostuksessa, jonka jälkeen sen kuiva-ainepitoisuutta nostetaan mekaanisella kuivauksella, yleisimmin linkouksella tai vaihtoehtoisesti joko suotonauha- tai ruuvipuristimilla [2, s. 53].

Lopputuotteena saatua käsiteltyä lietettä voidaan käyttää maataloudessa ja viherrakentamisessa tai se voidaan polttaa. [2, s. 51–53] Puhdistamolietteen lannoitekäyttö on kuitenkin vähentynyt viime vuosina, kun kuluttajat ovat alkaneet vierastamaan lietteen sisältämiä mikromuoveja sekä huume- ja raskasmetallijäämiä. Vaihtoehtoisia ratkaisuja lietteen käytölle onkin etsitty muun muassa lietteen polttamisesta, pyrolysoinnista tai membraanisuodatuksesta. [13]

## 2.2 Jätevedenkäsittelyssä syntyvät kasvihuonekaasupäästöt

Erilaisten kasvihuonekaasujen lämmitysvaikutusta ilmakehässä vertaillaan ns. GWP-arvolla (global warming potential), joka kuvaa kasvihuonekaasun sitomaa lämpöenergiaa ilmakehään tiettyä ajanjaksona. Lukuja vertaillaan hiilidioksidille sovittuun GWP-arvoon 1. [14, s. 87] Näin ollen esimerkiksi 1 kg dityppioksidia vastaa lämmitysvaikutukseltaan ilmakehässä 265 kg:aa hiilidioksidia 100 vuoden tarkasteluperiodin aikana.

Taulukossa 1 on esitetty tämän työn kannalta oleellisten kasvihuonekaasujen GWP-arvoja 20 ja 100 vuoden tarkasteluajanjakson aikana sekä viipymää ilmakehässä. Mukaan on otettu vertailun vuoksi kylmäaineena käytettävä keinotekoinen fluorattuihin kasvihuonekaasuihin kuuluva tetrafluorimetaani CF<sub>4</sub>, jolla on yksi suurimmista GWP-arvoista.

**Taulukko 1:** Yleisimpien jätevedenkäsittelyssä syntyvien kasvihuonekaasujen GWP-arvot sekä viipymisaika ilmakehässä. Mukailtu lähteestä [14, s. 87].

Yhdiste	Elinikä ilmakehässä [a]	GWP	
		20 vuoden aikana	100 vuoden aikana
Hiilidioksidi CO <sub>2</sub>	-	1	1
Metaani CH <sub>4</sub>	12,4	84	28
Dityppioksidi N <sub>2</sub> O	121,0	264	265
Tetrafluorimetaani CF <sub>4</sub>	50 000,0	4880	6630

Taulukosta 1 voidaankin helposti huomata, että sekä metaani että dityppioksidi ovat lämmitysvaikutukseltaan selvästi hiilidioksidia tehokkaampia kasvihuonekaasuja ja vaikka absoluuttiset päästömäärät ovatkin näillä kaasuilla pieniä hiilidioksidiin verrattuna, voi lämmitysvaikutus silti olla paikallisesti merkittävä. Hiilidioksidin määrä ilmakehässä on kuitenkin moninkertainen edellä mainittuihin verrattuna, mikä tekeekin siitä kokonaisuudessaan merkittävimmän kasvihuonekaasun.

Jätevedenkäsittelyssä syntyneiden kasvihuonekaasupäästöjen määrän arvioitiin olevan alle 0,5 % Suomessa syntyneistä kasvihuonekaasupäästöistä vuonna 2007 [15, s. 109]. Jätevedenpuhdistamoilla syntyvien dityppioksidi- ja metaanipäästöjen suuruudesta on tehty joitakin tutkimuksia, mutta mittaustulokset ovat vaihdelleet hyvin paljon laitoksittain eikä etenäkään dityppioksidin kaikkia muodostumisreittejä vielä ymmärretä täysin [16,17].

Metaanipäästöjä on mitattu 1990-luvulta alkaen muun muassa Kralingseveerissä Alankomaissa, Durhamissa Yhdysvalloissa ja Jinanissa Kiinassa. Näistä ainoastaan Kralingseveerissä oli tutkimushetkellä käytössä lietteen anaerobinen mädätys [18]. Taulukossa 2 on vertailtu edellä mainittujen jätevedenpuhdistamoiden kokoluokkaa asukasvastineluvuilla AVL ja haihduntapäästöjen määrää suhteutettuna puhdistamon kokoluokkaan.

**Taulukko 2:** Kolmella eri jätevedenpuhdistamoilla eri vuosina mitatut metaanipäästöt ja laitosten kokoluokkien vertailu [18–20].

Laitos	Vuosi	AVL	g CH <sub>4</sub> hlö <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup>	g CH <sub>4</sub> (m <sup>3</sup> influenttia) <sup>-1</sup>
Jinan	2011	1 500 000	11,3	0,16
Kralingseveer	2012	360 000	306	3,44
Durham	1993	12 500	39	0,14

Taulukosta voidaankin huomata, että metaanipäästöissä on laitosten välillä hyvin suuria eroja. Metaanipäästöjen määrään vaikuttaakin hyvin voimakkaasti käytössä oleva puhdistusprosessi, lietteenkäsittelymenetelmä, influenttijäteveden koostumus sekä paikalliset viemäriolosuhteet, kuten lämpötila ja viipymäaika [4].

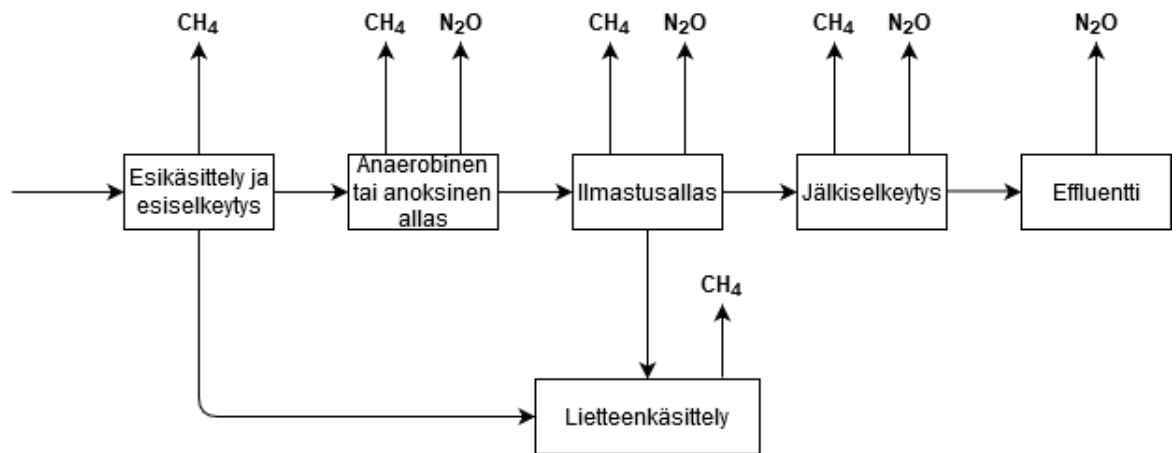
Dityppioksidipäästöjä on tutkittu jonkin verran metaanipäästöjä enemmän. Taulukkoon 3 on koottu vastaavasti dityppioksidipäästöjen määrää suhteutettuna influenttijäteveden kokonaistypen määrään muutamilla eri jätevedenpuhdistamoilla Yhdysvalloissa, Ranskassa ja Australiassa. Ranskassa ja Yhdysvalloissa tutkituilla laitoksilla oli mittaushetkellä ollut käytössä aktiivilieteprosessi ja Australiassa mittaustietoa oli kerätty seitsemältä eri jätevedenpuhdistamolta, joissa oli ollut käytössä monipuolisesti erilaisia biologisia ravinteidenpoistomenetelmiä. [21]

**Taulukko 3:** Vertailua kolmessa eri maassa saaduista tutkimustuloksista ja tärkeimpiä havaintoja tutkimuksista. [21–24]

Laitos	Vuosi	N <sub>2</sub> O-päästöt [%/N <sub>influentti</sub> ]	Huomioita
Durham	1993	0,035–0,05	Pääosa N <sub>2</sub> O-päästöistä ilmastuksen aerobisesta osasta
Ranska	2006	0,001	-
Australia	2010	0,6–25	Selkeä yhteys nitriitin kertymisen ja N <sub>2</sub> O-päästöjen muodostumisen välillä

Taulukosta 3 voidaankin nähdä, kuinka myös dityppioksidipäästöjen määrissä esiintyy suurta vaihtelua. Suuren vaihtelun on päätelty johtuvan osittain eroista laitosten puhdistusprosesseissa ja prosessiolosuhteista. Myös keskenään erilaisten mittausmenetelmien on arveltu vaikuttavan tuloksiin. [21]

Kuvassa 2 on esitetty metaani- ja dityppioksidipäästöjen mahdolliset muodostumispaikat yhdyskuntajätevedenpuhdistamoilla.



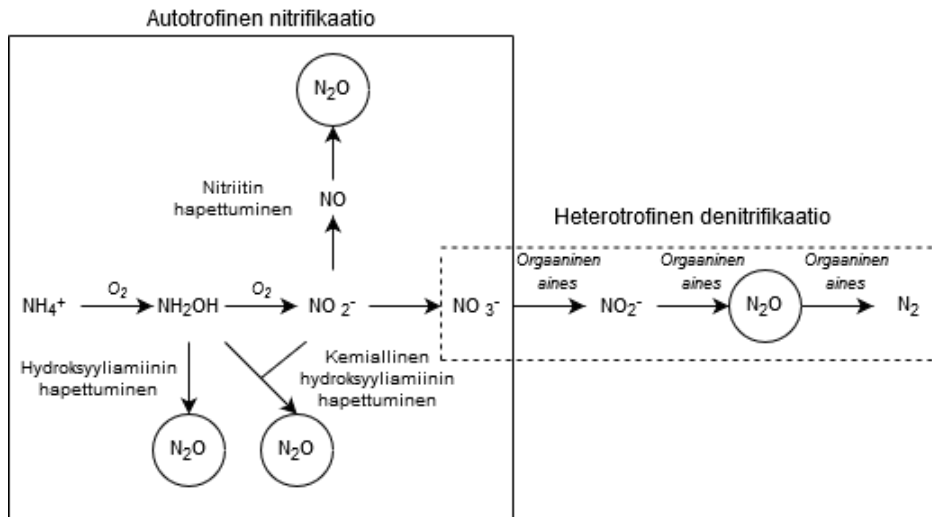
**Kuva 2:** Kasvihuonekaasupäästöjen mahdolliset syntypaikat jätevedenpuhdistamoilla. Muokattu lähteestä [4].

Kuvasta 2 voidaan nähdä, että päästöjä voi muodostua koko prosessin aikana aina esikäsittelystä purkuvesistöön ohjattuun puhdistettuun effluenttijäteveeseen. Kuitenkin on havaittu, että dityppioksidipäästöistä jopa 90 % voi muodostua aktiivilieteprosessissa [23]. Vastaavasti metaanin osalta suurin päästölähde on lietteenkäsittelyprosessi. Esimerkiksi Alankomaissa tehdyissä tutkimuksissa havaittiin, että jopa  $72 \pm 23$  % kokonaismetaanipäästöistä oli peräisin lietteenkäsittelyprosesseista. [18]

### 2.2.1 Dityppioksidipäästöjen muodostuminen

Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto EPA on arvioinut, että noin 3 % globaaleista dityppioksidipäästöistä syntyy jätevedenpuhdistamoilla, mikä tekee jäteveden käsittelystä kuudenneksi suurimman dityppioksidipäästölähteen globaalisti [25]. Kenttäkokein mitatuissa laitospohjaisissa dityppioksidipäästömittauksissa on havaittu suuria eroja tuloksissa. Tämän oletetaan johtuvan siitä, että dityppioksidipäästöjen suuruuteen vaikuttavat merkittävästi laitosten erilaiset prosessiolosuhteet kuten kuormitus, liuenneen hapen määrä DO (dissolved oxygen) ja lämpötila. [16]

Typpi on jätevedessä sitoutuneena kompleksisina orgaanisina yhdisteinä, pääasiassa ammoniumtyyppinä  $\text{NH}_4^+$  ja pieninä määrinä myös nitriittinä  $\text{NO}_2^-$  ja nitraattina  $\text{NO}_3^-$  [21]. Nitrifikaatiovaihe kattaa ammoniumtyypen hapettamisen aerobisissa olosuhteissa hydroksyyliamiiniksi ja edelleen nitriitiksi ja lopulta nitraatiksi. Nitrifikaation lopputuote nitraatti pelkistetään denitrifikaatiossa takaisin nitriitiksi ja edelleen dityppioksidiksi ja lopulta typpikaasuksi  $\text{N}_2$ , joka ei ole kasvihuonekaasu [26]. Alla kuvassa 3 on esitetty dityppioksidin mahdolliset biologiset ja kemialliset muodostumisreitit nitrifikaation ja denitrifikaation yhteydessä.



**Kuva 3:** Dityppioksidin biologiset ja kemialliset muodostumisreitit. Muokattu lähteestä [17].

Kuvasta 3 voidaan huomata, kuinka dityppioksidia voi muodostua monessa eri kohdassa, minkä lisäksi dityppioksidi on myös välituotteena denitrifikaation loppuosassa, jossa sitä voi vapautua muun muassa alhaisessa pH:ssa ja happipitoisuudessa. [21,27] Lisäksi myös korkean nitriittipitoisuuden ja matalan COD-pitoisuuden (chemical oxygen demand) on havaittu lisäävän  $N_2O$ :n muodostumista [4].

Aikaisemmin denitrifikaation oletettiin olevan pääasiallinen dityppioksidin lähde, mutta nykytiedon valossa pääosa dityppioksidista olisi peräisin aerobisesta nitrifikaatiosta, jossa korkean nitriitti-, ammonium- ja happipitoisuuden on havaittu korreloivan dityppioksidin muodostumisen kanssa. [28] Päästölähteiden kohdistamista on vaikeuttanut se, että dityppioksidi saattaa muodostua esimerkiksi denitrifikaatiossa ja kulkeutua nesteesen liuenneena nitrifikaatiovaiheeseen, josta se strippautuu nopeasti ilmaan [28]. Esimerkiksi nitrifikaatiossa hydroksyyliamiini  $NH_2OH$  saattaa reagoida nitriitin kanssa, jolloin hydroksyyliamiini hapettuu muodostaen dityppioksidia [27] Edellisten lisäksi äkilliset muutokset pH:ssa, happipitoisuudessa sekä nitriitti- ja ammoniumkonsentraatioissa johtavat dityppioksidin muodostumisen lisääntymiseen [17].

Ilmastusvaiheessa liuenneen hapen määrä on hyvin tärkeä, sillä se vaikuttaa liuenneen hapen lisäksi myös ammonium-, nitriitti- ja nitraattikonsentraatioihin [27]. Prosessissa tarvittava liuenneen hapen määrä DO on noin 2 mg/l [9, s. 517]. Happipitoisuuden ollessa liian matala alkaa altaassa muodostua liikaa nitriittiä, joka johtaa edelleen dityppioksidin muodostumiseen. Lisäksi tällöin nitrifikaatiobakteerit alkavat pelkistää nitriittiä hapen sijasta, mistä edelleen muodostuu lopputuotteena dityppioksidia. Vastaavasti liian korkea happipitoisuus yliilmastuksessa voi johtaa ylisuuriin  $N_2O$ -päästöihin johtuen mahdollisesti strippauksesta tai ylimääräishapen kulkeutumisesta denitrifikaatiovaiheeseen. [27]

Yli-ilmastusta tapahtuu tyypillisesti esimerkiksi rankkasateiden aikana, jolloin puhdistamoille tuleva tavallista suurempi vesimäärä kuljettaa viemäriverkostoon aiemmin kuivuneen orgaanisen aineksen mukanaan puhdistamolle, minkä vuoksi jäteveden typpipitoisuus ja COD on tavallista korkeampi. Tavallista suurempi ammoniumpitoisuus kiihdyttää nitrifikaatiota ja nostaa nitriittikonsentraatiota. Jo yli 0,5 mg/l nitraattipitoisuuden on havaittu muodostavan dityppioksidia. [4]

### 2.2.2 Metaanipäästöjen muodostuminen

Kehittyneissä maissa jätevedenpuhdistus keskittyy useimmiten suuriin ja keskitettyihin jätevedenpuhdistamoihin, joilla syntyvät metaanipäästöt ovat suhteellisen pieniä käsiteltyihin jätevesimääriin nähden. Toisaalta kehittyvissä maissa, joissa vedenpuhdistus ei ole yhtä tehokasta, on yhä yleisesti käytössä muun muassa ulkokäymälöitä ja avoviemäreitä, joissa anaerobisissa olosuhteissa voi syntyä merkittäviä määriä metaania. Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto EPA onkin arvioinut, että 56 % jätevedenkäsittelyn metaanipäästöistä olisi peräisin Kiinasta ja Kaakkois-Aasiasta vuonna 2020. [25]

Yhdyskuntajätevedenpuhdistamoille metaania kulkeutuu influenttiin viemäriverkostossa liuenneena sekä muodostuu puhdistamoilla orgaanisen aineksen mädättyessä [18]. Metaanintuoton nopeutta rajoittavana tekijänä on metaania tuottavien bakteerien kasvunopeus [9, s. 172]. Jätevedenpuhdistamoilla muodostuvien metaanipäästöjen määrä riippuu erityisesti jäteveden sisältämän orgaanisen aineksen määrästä, lämpötilasta ja käytössä olevasta puhdistusprosessista. Yleisesti metaanin muodostuminen lisääntyy lämpötilan kasvaessa. [29]

Jätevedenpuhdistamoiden metaanipäästöistä noin 75 % on peräisin primääri- ja sekundäärilietteen anaerobisesta mädätyksestä [18]. Lietteen mädätysreaktorista metaania kulkeutuu myös rejektiveteen liuenneena takaisin aktiivilieteprosessin aerobisiin olosuhteisiin, missä metaani voi strippautua kaasufaasiin [18]. Ilmastusprosessin anaerobisissa olosuhteissa metanogeeniset eli metaania muodostavat bakteerit hajottavat orgaanista ainetta, mikä tuottaa sivutuotteenaan metaania. Syntynyt metaani haihtuu jätevedestä ilmakehään pintadiffuusion ja ilmastuksen seurauksena [20].

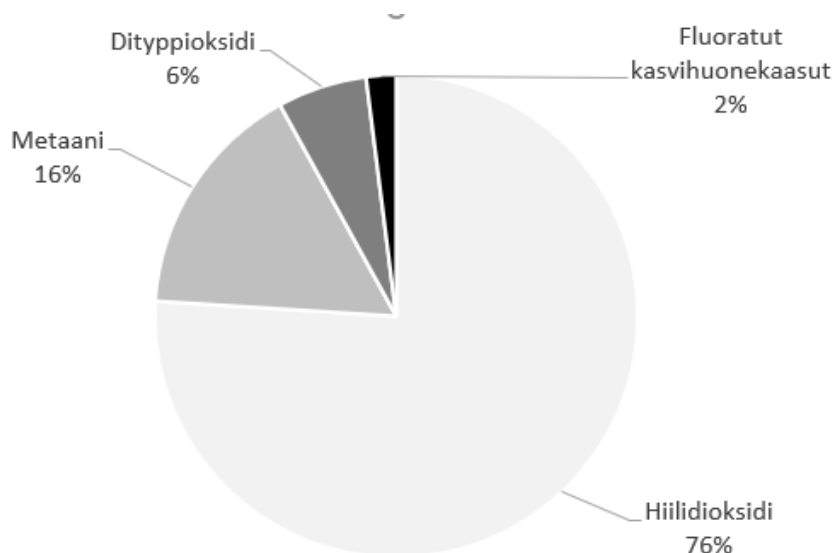
Viemäriverkostossa tyypillisesti vallitsevat anaerobiset olosuhteet ovat otollisia metanogeenisille eli metaanin muodostumiselle asetaatista tai vedystä. Metanogeenit elävät viemäriverkoston biofilmien ja sedimenttien pohjalla. [30,31] Viemäreissä muodostuvan metaanin määrään vaikuttavat muun muassa veden hydraulinen retentioaika HRT (hydraulic retention time), lämpötila, kemiallinen hapenkulutus COD sekä putkien pinta alan

ja tilavuuden suhde A/V (area to volume) [30]. Jäteveden paine voi usein nousta ilmanpainetta korkeammalle tasolle, mikä johtaa metaanin ylikyllästymiseen eli tavallista suurempaan vesiliukoisuuteen [31].

## 2.3 Kasvihuoneilmiö

Lämpö voi siirtyä joko johtumalla, konvektiolla tai säteilemällä [33, s. 11–34]. Maapallon elinkelpoisuus perustuu pitkälti niin sanottuun kasvihuoneilmiöön, joka edelleen perustuu suurelta osin säteilylämmönsiirtoon. Kasvihuoneilmiön perustana on se, että Auringosta tuleva, aallonpituudeltaan lyhytaaltainen ultravioletti- ja näkyvän valon alueella oleva säteily, läpäisee ilmakehän ja pääsee Maan pinnalle. Vastaavasti valtaosa Maan pinnalta takaisin emittoituvasta aallonpituudeltaan pidempiaaltoisesta lämpösäteilystä absorboituu kasvihuonekaasujen vaikutuksesta ilmakehään, josta se emittoituu edelleen joko avaruuteen tai takaisin Maan pinnalle. [29] Ihmisen toiminnan seurauksena maapallon keskilämpötila on noussut keskimäärin 0,85 °C vuosien 1880–2012 välisenä aikana. IPCC:n mukaan ihmisen toiminnan vaikutus ilmaston lämpenemiseen on hyvin selkeä. [14, s. 2]

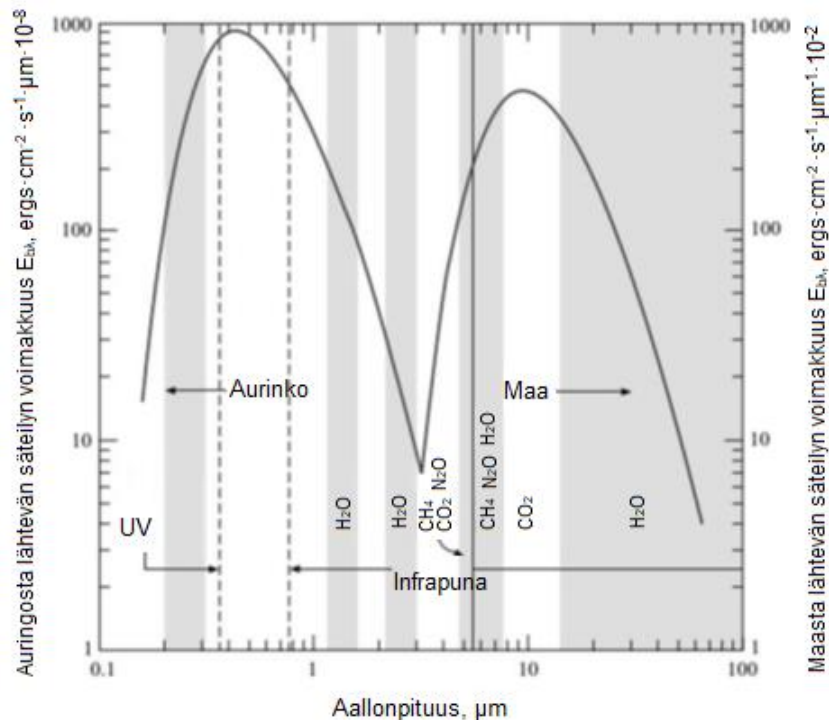
Ihmiskunnan tuottamien hiilidioksidiekvivalenttipäästöjen määrä oli arviolta noin 49 gigatonnia vuonna 2010 [14, s. 46]. Kuvassa 4 on esitetty näiden kokonaispäästöjen jakautuminen eri kasvihuonekaasuille.



**Kuva 4:** Vuoden 2010 CO<sub>2</sub>e-kokonaispäästöjen jakautuminen eri kasvihuonekaasujen kesken. Mukailtu lähteestä [14, s. 46].

Kuten päästöjen jakautumisesta voidaan kuvan 4 perusteella huomata, koostuu valtaosa CO<sub>2</sub>-ekvivalenttipäästöistä hiilidioksidista. Metaanin ja typpidioksidin osuus on kuitenkin merkittävä ja yhdessä ne kattavatkin reilun viidenneksen kokonaispäästöistä.

Auringosta, jonka pintalämpötila on noin 5500°C, Maan ilmakehään saapuvasta lämpösäteilystä suurin osa on näkyvän valon alueella, aallonpituudeltaan välillä 0,3–3 µm, olevaa säteilyä. Maan pinnalla pintalämpötilat ovat huomattavasti alempia, jolloin maanpinnalta lähtevä infrapunasäteily on huomattavasti pidempiaaltoista ollen aallonpituudeltaan välillä 4–40 µm. [32, s. 595–596] Kuvassa 4 on esitetty Auringosta ja Maan pinnalta lähtevän säteilyn jakautuminen eri aallonpituuksille sekä eri kasvihuonekaasujen absorptiopiikkialueita. Absorptiopiikit kuvaavat kyseisen kasvihuonekaasun absorptiospektrin aallonpituusalueita, joissa maksimimäärä kyseisellä aallonpituudella tulevaa säteilyä absorboituu. [33]



**Kuva 5:** Auringosta ja Maasta lähtevän säteilyn tehon jakautuminen eri aallonpituuksille ja muutamien kasvihuonekaasujen absorptiokaistoja. 1 erg=1 g·cm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup> Muokattu lähteistä [33,34].

Kuten kuvasta 5 huomataan, Maasta emittoituvan säteilyn aallonpituusalueella on myös useiden kasvihuonekaasujen absorptiomaksimien alueita. Kasvihuonekaasujen määrän kasvu ilmakehässä vähentää siis Maasta lähtevän lämpösäteilyn karkaamista avaruuteen, kun entistä suurempi osa pilviin absorboituvasta infrapunasäteilystä palautuu takaisin lämmittämään maanpintaa ja ilmakehää. [32, s. 595–597]



### 3. DITYPPIOKSIDIPÄÄSTÖJEN VÄHENTÄMINEN

Dityppioksidipäästöjä on mahdollista vähentää erilaisin prosessiteknisin ratkaisuin jo olemassa olevilla laitoksilla. Jätevedenpuhdistamoiden prosessiolosuhteita ja -parametrejä voidaan optimoida, mikä minimoi dityppioksidin muodostumista. Toinen tapa on keskittyä päästöjen käsittelyyn ja pyrkiä muuttamaan  $N_2O$  vähemmän haitalliseen muotoon, esimerkiksi hiilidioksidiksi. Lisäksi typenpoistoon on olemassa vaihtoehtoisia prosessiratkaisuja, jotka eivät vielä ole laajassa mittakaavassa käytössä, mutta saattavat yleistyä lähitulevaisuudessa. [17]

#### 3.1 Ilmastuksen prosessiparametrien optimointi

Usein helpoimpana ratkaisuna on siis pitää prosessiolosuhteet nitrifikaatiolle ja denitrifikaatiolle mahdollisimman optimaalisina ja välttää olosuhteita, jotka johtavat dityppioksidin muodostumiseen. Dityppioksidin muodostumista ilmastusaltaissa ei kuitenkaan pystytä täysin estämään prosessiolosuhteita kontrolloimalla. [16]

Ilmastuksen optimoinnilla on hyvin suuri merkitys: liian pieni happipitoisuus nitrifikaatiovaiheessa ja vastaavasti hapen päätyminen denitrifikaatiovaiheeseen johtavat dityppioksidin muodostumiseen. Isommat reaktoritilavuudet mahdollistavat paremmin prosessiolosuhteiden optimoinnin. Lieteikää SRT (solid retention time) pidentämällä voidaan paremmin pitää ammonium- ja nitraattikonsentraatio tavallista alhaisemmalla tasolla. [17] Lisäksi jäteveden ja ilman rajapinnassa tapahtuvan strippausprosessin heikentäminen vähentää dityppioksidin haihtumista altaasta ja antaa mikrobeille lisää aikaa kuluttaa sitä [35].

Koska jätevedenpuhdistamoille johdetun jäteveden koostumus ei pysy vakiona, on esitetty, että puhdistamoilla voisi käyttää indikaattorina  $N_2O$ -pitoisuutta ja säädellä ilmastusta automaattisesti sen mukaan. Vastaavasti automatiikan avulla voitaisiin lisätä jäteveteen täsmällisesti orgaanista ainetta silloin, kun käsittelyssä on COD/N-suhteeltaan heikkoja jätevesiä. Etenkin ilmastusta säädelleessä voitaisiin haihduntapäästöjen sijaan optimoida myös ilmastuksen energiankulutusta. [36]

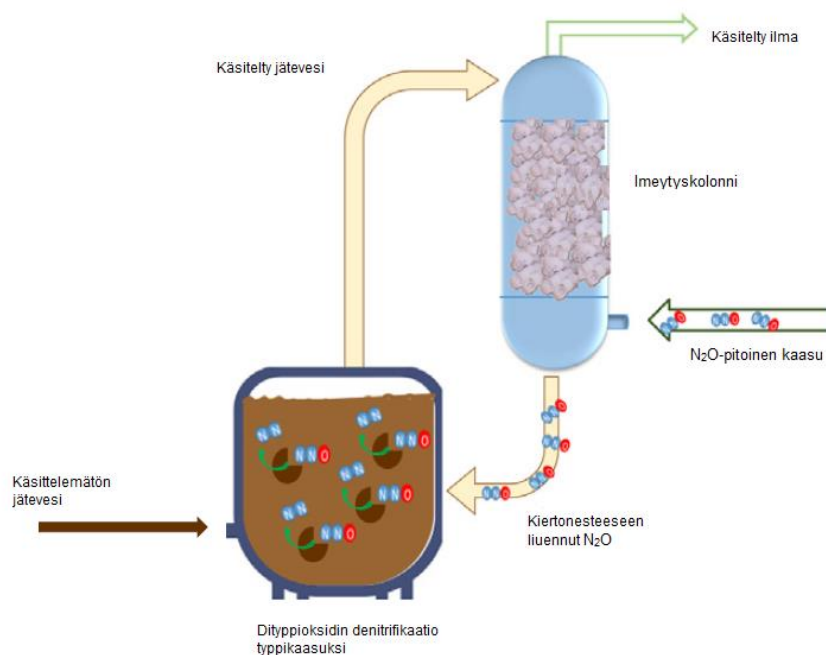
Mitä suurempi kokonaistypen vähenemä puhdistuksessa saavutetaan, sitä vähemmän dityppioksidia nitrifikaatiossa, denitrifikaatiossa ja puhdistetun effluentin purkuvesistöissä syntyy [16]. Itävallassa vuonna 2016 kahdeksalle eri jätevedenpuhdistamolle tehtyjen hiilijalanjälkianalyysien perusteella typen kokonaisreduktion lisääminen 77 %:sta

90 %:in aktiivilieteprosessin olosuhteita optimoimalla voisi pudottaa dityppioksidipäästöjä tasolle 4,3 kg CO<sub>2</sub>e/AVL/a. Samalla saavutettaisiin päästövähennyksiä sekä ilmastuksen energiankulutuksessa (0,3 kg CO<sub>2</sub>e/AVL/a) että effluentin purkuvesistöissä tapahtuvissa päästöissä (0,3 kg CO<sub>2</sub>e/AVL/a). Laitosten keskimääräinen hiilijalanjälki olisi siis vain aktiivilieteprosessin prosessiolosuhteita optimoimalla pudonnut jopa kolmanneksen 36:sta 24 kg:aan CO<sub>2</sub>e/AVL/a. [16]

### 3.2 Dityppioksidipäästöjen käsittely

Denitrifikaatioon perustuvien tekniikoiden periaatteena on erottaa kaasumuodossa oleva dityppioksidi biologisten märkäpesureiden tai biosuodattimien avulla nesteeseen [17]. Ongelmaksi on osoittautunut dityppioksidin matala liukoisuus, mikä rajoittaa sen sitoutumista kaasuvirrasta nestefaasiin. Tämän vuoksi tehokkaaseen erotukseen vaadittava hydraulinen retentioaika on hyvin pitkä, mikä vaatii puhdistusjärjestelmältä suurta tilavuutta. [37]

Esimerkiksi Espanjassa laboratorio-olosuhteissa testattiin dityppioksidipäästöjen käsittelyä kaasufaasista eräänlaisen märkäpesurin avulla. Siinä N<sub>2</sub>O-pitoista kaasua puhallettiin imeytyskolonnin alaosasta ylöspäin, jossa se liukeni kiertonesteeseen. Nesteseos ohjattiin kiinteäkerrosreaktoriin, johon johdettiin samalla kiertonesteenä toiminutta syntetistä jättevettä. Reaktorissa anaerobisissa oloissa dityppioksidi pelkistettiin typpikaasuksi. Käsittely jättevettä pumpattiin uudelleen kolonnin yläosaan. [38] Kuvassa 3 on esitetty yksinkertaistettu prosessikaavio laboratoriokokeissa käytetystä prosessista.



**Kuva 6:** Yksinkertaistettu prosessikaavio tutkitusta märkäpesurista. Muokattu lähteestä [38].

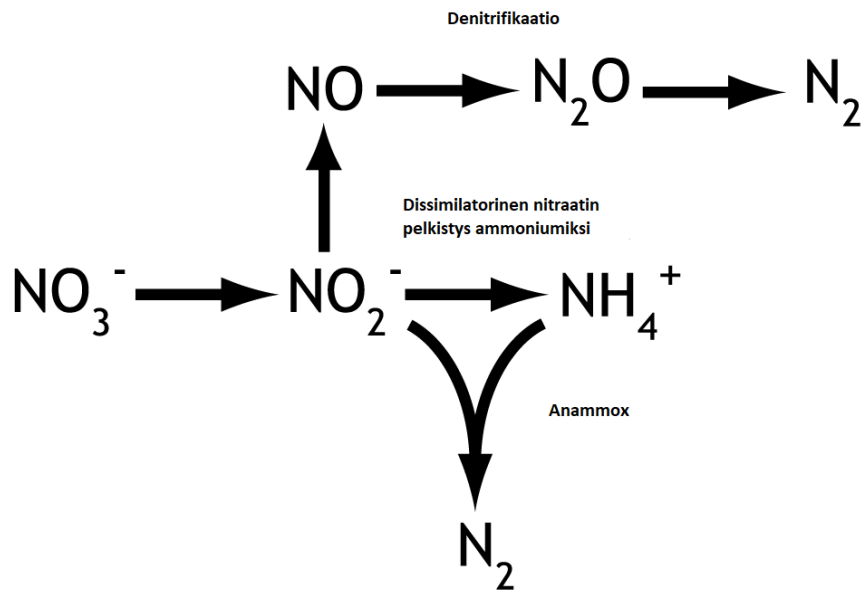
Parhaimmillaan laboratoriokokeissa päästiin 92 %  $\text{N}_2\text{O}$ -reduktioon kaasuvirrasta, mikä vaati kuitenkin 40 minuutin pituista viipymää imeytyskolonnissa. Kokeissa huomattiin, että  $\text{N}_2\text{O}$ -reduktio kasvoi imeytyskolonnin viipymäaikaa sekä kiertonesteen nopeutta lisäämällä [38].

### 3.3 Uudet typenpoistomenetelmät

Jätevedenkäsittelylaitosten toiminnan kehittämisessä suuremmalla huomiolla ovat haihduntapäästöjen sijaan olleet energiatehokkuus, puhdistamolietteen määrän minimointi ja tuotetun biokaasun laatu ja määrä [17]. Nykyisin yhtäaikaiseen biologiseen kiintoaineen ja typenpoistoon nitrifikaatio- ja denitrifikaatioprosesseilla jäteveden energiasisällöstä saadaan muunnettua metaaniksi vain noin 35–45 % loppuosan hävitessä aerobisessa nitrifikaatiossa [38]. Uudet typenpoistomenetelmät perustuvat typen ja orgaanisen aineksen poistoon prosessin eri kohdissa, mikä lisää orgaanisesta aineksesta tuotetun energian määrää ja vähentää ilmastuksen energiantarvetta. [17,38]

#### 3.3.1 Osittainen nitritaatio ja Anammox-prosessi

Anammox-bakteerien metaboliatuotteet eivät liity dityppioksidin muodostumiseen, joten nitrifikaatio-denitrifikaatioon perustuvan typenpoistoprosessin korvaaminen osittaisella nitritaatiolla eli osittaisella ammoniumin hapettamisella nitriitiksi ja Anammox-prosessilla mahdollistaa  $\text{N}_2\text{O}$ -päästöjen vähentämisen [17]. Lisäksi jo pelkästään rejektivesien Anammox-käsittelyllä voidaan saavuttaa arviolta 10–15 % vähennys nitrifikaation energiankulutukseen [11, s. 50]. Kuvassa 7 on esitetty kaksi mahdollista reittiä, joilla anammox-bakteerit voivat pelkistää nitraattia.



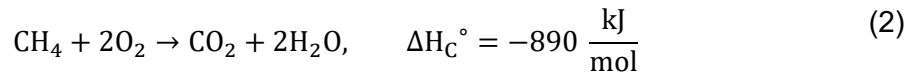
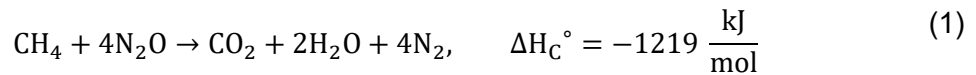
**Kuva 7:** Anammox-bakteerien kaksi vaihtoehtoista nitraatin pelkistysreittiä. Muokattu lähteestä [39].

Kuten kuvasta 7 voidaan huomata, Anammox-prosessissa nitriitti ja ammoniumtyppi saadaan reagoimaan ja muodostamaan typpikaasua. Jotta ammoniumtyppi saadaan reagoimaan typpikaasuksi, on osa siitä ensin hapetettava nitriitiksi. Ideaalitilanteessa ammoniumtypestä 57 % reagoi nitritaatioissa nitriitiksi. [11, s. 33] Anammox-bakteerit kykenevät myös denitrifikaatioon, mutta Anammox-prosessissa ne hapettavat nitriitin ja ammoniumtypen suoraan typpikaasuksi [27].

Prosessin optimaaliselle toiminnalle otollisia olosuhteita ovat yli 25 °C lämpötila, jäteveden korkea ammoniumpitoisuus sekä alhainen orgaanisen aineksen määrä. Täten Anammox-prosessin hyödyntäminen on keskittynyt tähän asti lähinnä rejektivesien käsittelyyn, mutta tutkimustyö prosessin soveltamiseksi koko laitoksen typenpoistoon on vielä kesken. [2, s. 66] Ennen Anammox-pohjaisten prosessien laajamittaista sovellusta tarvittaisiin täsmällisempää tietoa prosessiolosuhteiden, kuten typpipitoisuuden, orgaanisen aineksen ja liuenneen hapen määrän, vaikutuksesta jätevedenpuhdistamon toimintaan ja effluenttijäteveden laatuun [38].

### 3.3.2 CANDO-prosessi

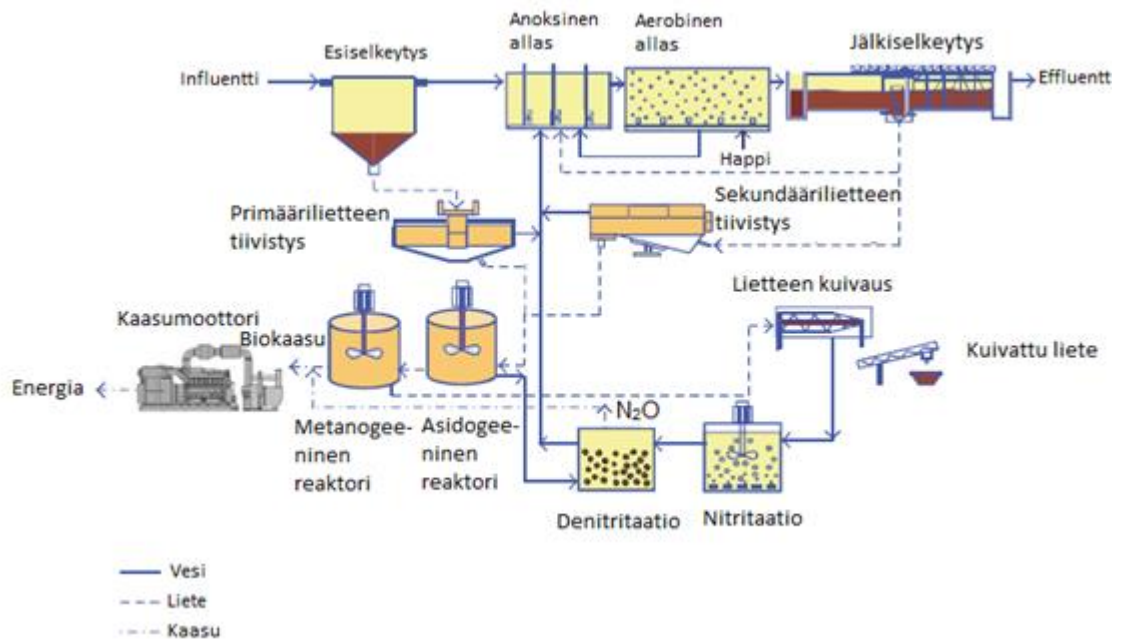
Vaikka dityppioksidi on voimakas kasvihuonekaasu, se on samalla myös erittäin voimakas hapetin; yhden  $\text{CH}_4$  moolin hapetus  $\text{N}_2\text{O}$ :lla tuottaa noin 30 % enemmän energiaa kuin jos hapettimena toimisi happi  $\text{O}_2$  [17]. Reaktioyhtälöt ja lämpöarvot reaktioille ovat:



CANDO-prosessi (Coupled Aerobic-anoxic Nitrous Decomposition Operation) eroaa nykyisin käytössä olevista typenpoistomenetelmistä siten, että siinä voidaan hyödyntää jäteveden typpeä energiantuotantoon [17]. Dityppioksidin tuottoa ei pyritä minimoimaan vaan sitä käytetään hapettimena metaanin paloreaktiossa [40]. Prosessi koostuu kolmesta vaiheesta, joista ensimmäisenä on ammoniumtypen osittainen aerobinen nitrifikaatio nitraatiksi, jota seuraa nitraatin osittainen anoksinen pelkistys dityppioksidiksi. Viimeisessä vaiheessa dityppioksidia käytetään hapettimena metaanin poltossa tai se hajotetaan katalyyttisesti typpikaasuksi ja vedeksi. [17]

Prosessin ensimmäinen ja viimeinen vaihe ovat jo nykyisin toteutettavissa teollisessa mittakaavassa ja rajoittavana tekijänä onkin ollut nitraatin anoksinen pelkistys dityppioksidiksi. [17,41] Kuitenkin laboratorio-olosuhteissa on päästy jo yli 90 % pelkistysasteeseen samalla, kun typen reduktio jätevedestä on ollut 98 %. [41] Saksassa tehdyissä viiden kuukauden pituisessa pilottijaksossa CANDO-prosessia testattiin lietteenkäsittelyn rejektivesien typenpoistoon ja saavutettiin 70 % konversio nitriitistä dityppioksidiksi [42].

CANDO-prosessin etuina on suurempi energiantuotto metaanista ja dityppioksidin hyödyntäminen sekä ilmastustarpeen ja kiintoaineksen väheneminen. Ilmastustarpeen väheneminen johtuu aktiivilieteprosessiin palautettavan rejektiveden pienemmästä typpipitoisuudesta. Teoriassa CANDO-prosessi vähentäisi biologisen typenpoiston hapentarvetta 20 % ja biomassan tuotantoa 40 % samalla lisäten energiantuotantoa 60 % verrattuna perinteiseen nitrifikaatio-denitrifikaatioprosessiin. [41] Kuvassa 7 on esitetty CANDO-prosessi aktiivilieteprosessia käyttävän jätevedenpuhdistamon rejektivesien käsittelyssä.

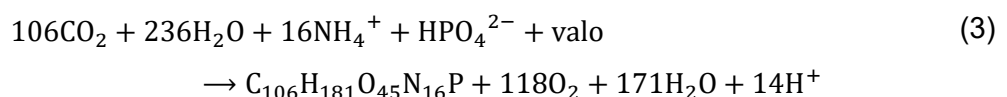


**Kuva 8:** Prosessikaavio laitoksesta, jossa CANDO-prosessi on käytössä reaktivesien käsittelyssä. Muokattu lähteestä [17].

Kuten kuvasta 7 voidaan huomata, lietteen kuivauksessa syntynyt reaktivesi ohjataan nitritaatiovaiheeseen, jossa jäteveden sisältämä ammoniumtyppi muutetaan nitriitiksi ja edelleen denitritaatioissa dityppioksidiksi. Myös asidogeenisestä reaktorista ohjataan lietteestä erotettu vesi denitritaatioon. Denitritaatioaltaassa nitriitti pelkistyy dityppioksidiksi, joka strippautetaan esimerkiksi ilmvirtauksella nesteestä kaasuksi ja johdetaan edelleen kaasumoottorille, jossa se reagoi biokaasun sisältämän metaanin kanssa [40]. Kaasumoottorien tuottaman energian ohella lopputuotteena syntyy hiilidioksidia, vettä ja typipikaasua. [17]

### 3.3.3 Mikroleväsovellukset

Nykyisten typenpoistomenetelmien korvaajaksi on tutkittu myös mikrolevien käyttöön perustuvia prosesseja [17]. Näissä tyyppiyhdisteet poistetaan jätevedestä mikrolevien avulla anaerobisesti. Menetelmä perustuu mikrolevien assimilaation eli kykyyn hyödyntää epäorgaanisia aineksia ravinteinaan. [43] Nettoreaktio on kuvattu yhtälössä 3.



Mikrolevien käytön etuna on hyvin pienet  $\text{N}_2\text{O}$ -päästöt, jopa vain 0,005 %  $\text{kg N}_2\text{O/kg N}_{\text{influentti}}$ . Tämän lisäksi anaerobisen typenpoiston etuna on pienempi energiankulutus verrattuna perinteiseen ilmastukseen. [44]

Toisaalta koska typenpoisto mikrolevien avulla vaatii laajan pinta-alan ja kustannussyistä useimmiten avoaltaan, rajoittuu menetelmän käyttö usein asutuskeskusten ulkopuolelle [45]. Toisena haasteena on mikrolevien huono laskeutuskky, mikä tarkoittaa sitä, että mikrolevien erottamiseen käsitellystä jätevedestä vaaditaan joko erillistä koagulanttia tai flokkulanttia. Tämän vuoksi on tutkittu myös mikrolevien ja bakteerien yhtäaikaista käyttöä, missä bakteerit voisivat hyödyntää mikrolevien tuottamaa happea, mikä edelleen vähentäisi erillisen ilmastuksen tarvetta. Bakteeri- ja mikroleväpopulaatioiden yhteiskäytöllä typen ja orgaanisen aineksen erottaminen voitaisiin suorittaa samanaikaisesti. [17]

## 4. METAANIPÄÄSTÖJEN VÄHENTÄMINEN

Toisin kuin dityppioksidi, metaania noin 45–70 % sisältävä käsittelemätön biokaasu kelpaa esikäsittelyn jälkeen esimerkiksi lämmöntuotantoon tai yhdistettyyn sähkön- ja lämmöntuotantoon joko kaasumoottoreiden tai mikroturbiinien avulla. Biokaasun energiasisällöksi on arvioitu noin 5–7 kWh/m<sup>3</sup>. Biokaasua voidaan myös jatkojalostaa edelleen noin 97 % sisältäväksi liikennekäyttöön sopivaksi biometaaniksi. [5, s. 10]

Alankomaissa jätevedenpuhdistamoilta mitattujen metaanipäästöjen osalta havaittiin, että metaanin haihduntapäästöistä johtuvat kasvihuonekaasupäästöt olivat hieman suuremmat kuin mitä laitoksen energiantuotannossa säästettiin käyttämällä biokaasua energiantuotannossa. [18] Metaanipäästöjä ja niiden vähentämistä arvioidessa onkin oleellista huomioida vaikutukset myös laitoksen energiankäytön päästöihin.

### 4.1 Metaanin soihtupoltto

Valtaosa jätevedenpuhdistamoilla syntyvistä metaanipäästöistä muodostuu lietteenkäsittelyn eri vaiheissa. Metaanipäästöjä voidaan minimoida kattamalla lietteen tiivistys- ja varastointitankit. Säiliöissä syntyvä metaani on mahdollista ottaa talteen tiivistys- ja varastointitankeista ja ohjata suoraan poltettavaksi ylijäämäbiokaasun kanssa soihdussa. [17] Kuten luvussa 2.2 esitettiin, metaanin GWP-arvo on merkittävästi hiilidioksidia suurempi, jolloin metaanin polttaminen on hyvin tehokas päästövähennyskeino.

Suomalaisilla biokaasua tuottavilla laitoksilla biokaasun soihtupoltto on nykyisin käytännössä aina vararatkaisuna silloin, kun biokaasulle ei ole käyttöä ja sitä ei voida varastoida [6, s. 48]. Tyypillisesti jätevedenpuhdistamoilla biokaasua varastoidaan kaasukellossa tai membraanisäiliössä [6, s. 41]. Ylimääräistä biokaasua ei saa sellaisenaan päästää ilmakehään, vaan se on ohjattava soihtuun poltettavaksi [46, s. 133]. Soihtupoltto ei kuitenkaan ole täysin ongelmaton, sillä osa metaanista pääsee kulkeutumaan palamatta polttimen ohi ilmakehään. Lisäksi soihtupoltossa hukataan jäteveden sisältämää energiaa. [17,18]

### 4.2 Metaanin talteenotto varastointisäiliöistä

Mädätysreaktoreissa ei voida saada kaikkea orgaanista ainesta muutettua biokaasuksi, jolloin mädätysreaktoria seuraavissa vaiheissa, kuten mädätyksen jälkeisissä välivaras-



toissa sekä kuivatun lietteen varastoissa, voi edelleen muodostua joitakin määriä metaania. Tästä syystä mädätysreaktorin jälkeistä välivarastointia voisi pitää eräänlaisena jälkimädätysreaktorina. [18]

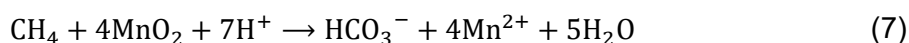
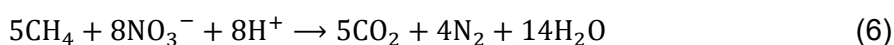
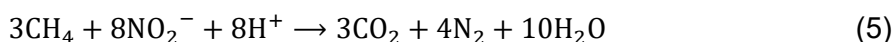
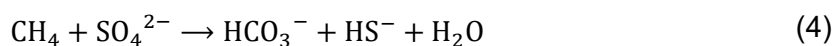
Alankomaissa tehdyn tutkimuksen perusteella maksimissaan viiden vuorokauden viipymällä lämpötilassa 25 °C olevassa jälkireaktorissa metaanintuotto olisi noin  $3 \pm 1$  % koko mädätysreaktorissa ja välivarastoinnissa syntyvästä metaanimäärästä [18]. Samansuuruisia arvioita on saatu myös Tanskassa, jossa on tutkittu vastaavaa yhdyskuntajätteestä biokaasua tuottavalla laitoksella [47].

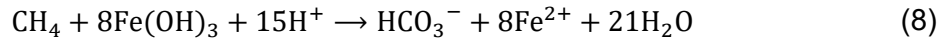
Mädätetyn lietteen puskurivarastoista kerätty biokaasumäärä voisi siis lisätä laitoksen sähköntuotantoa noin  $3 \pm 1$  % ja vähentää laitoksen metaanipäästöjä jopa  $35 \pm 13$  %. Suurin metaanipitoisuus on mädätysreaktorin jälkeisen puskurivaraston ilmassa ja toiseksi suurin kuivatun lietteen varastosäiliössä. Johtamalla metaanipitoista ilmaa näistä kahdesta säiliöstä laitoksen sähkön- ja lämmöntuotantoyksikön kaasumootoreille voitaisiin kattaa tyypillisen kaasumootorin koko paloilman tarve. Tuloksena saavutettaisiin noin 1 % suurempi sähköntuotanto ja noin  $15 \pm 6$  % pienemmät kokonaismetaanipäästöt. [18]

### 4.3 Biosuodatusjärjestelmät ja metaanin hapetus

Biologiseen suodatukseen perustuvissa menetelmissä metaani pyritään hapettamaan kaasuvirtauksessa erilaisten biosuodatusmenetelmien avulla vähemmän haitalliseen muotoon [17]. Biosuodatus perustuu eräiden bakteerilajien kykyyn hapettaa metaania tuottaen sivutuotteenaan muun muassa vettä, hiilidioksidia, erilaisia suoloja tai biomassaa [48]. Metaani on mahdollista aerobisissa oloissa metanotrofisten bakteerien ja arkien avulla hapettaa suoraan hiilidioksidiksi tai muiksi vähemmän haitallisiksi lopputuotteiksi, jolloin voidaan saada aikaan merkittäviä päästövähennyksiä [17].

Toisaalta myös anaerobisissa oloissa tapahtuvassa suodatuksessa voidaan bakteerien ja arkien avulla metaani hapettaa hyödyntämällä elektroniakseptoreina joko sulfaatti-, nitriitti-, nitraatti-,  $Mn^{+4}$ - tai  $Fe^{3+}$ -ioneja alla olevien reaktioyhtälöiden 4–8 mukaisesti [17,49]:





Menetelmää kutsutaan metaanin anaerobiseksi hapettamiseksi AOM (anaerobic oxidation of methane). Reaktiomekanismeja ei kuitenkaan vielä tunneta tarpeeksi hyvin, joten menetelmä vaatii lisätutkimusta [49]. Samoin metaania hapettavat mikrobit kasvavat hyvin hitaasti, mikä tekee niiden kasvatuksesta haasteellista [50]. Ongelmana on myös ollut metaanin alhainen liukoisuus, mikä vaatii biosuodattimilta pitkiä viipymiä [51].

Edellä mainittujen haasteiden vuoksi kiinnostus on kohdistunut myös metaanin poistamiseen ennen strippausta suoraan nestefaasista. Metaanin anaerobinen hapetus voitaisiin yhdistää denitrifikaatioprosessiin, jossa metaani toimisi elektronidonorina eli pelkistimenä. Näin ollen voitaisiin poistaa yhtäaikaaisesti sekä nitriittiä, nitraattia että metaania jätevedestä. Samalla saataisiin kustannussäästöä, kun denitrifikaatiossa ei tarvittaisi ulkoista orgaanista pelkistintä. [17,52]

## 5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Jätevedenpuhdistamoita on pitkään ajateltu vain välttämättöminä laitoksina yhdyskunta-jäteveden puhdistamiseen, eikä haihduntapäästöihin ole hajuhaittoja lukuun ottamatta juuri kiinnitetty huomiota. Prosessisuunnittelun pohjana onkin ollut varmistaa tehokas puhdistusteho ja siten varmistaa lähtevän effluentin laatu. Nykyisten ilmastotavoitteiden mukaisesti päästövähennykset ovat kuitenkin ajankohtaisia myös jätehuollossa. Vaikka jätevedenpuhdistamoiden hiilijalanjälki on yhteiskunnallisessa mittakaavassa suhteellisen pieni, on niissä paljon potentiaalia vähentää kasvihuonekaasupäästöjä. Päästövähennysten ohella puhdistamoita voidaan muuntaa energiaa kuluttavista laitoksista lähes tai jopa kokonaan omavaraisia energiantuotantolaitoksia. On kuitenkin oleellista muistaa, että päästövähennystekniikat eivät saa huonontaa laitosten puhdistustehoa.

Metaanipäästöistä arviolta 75 % syntyy jätevedestä erotetun primääri- ja sekundäärilietteen mädättyessä lietteenkäsittelyprosessissa. Metaania muodostuu jäteveden orgaanisen aineksen mädättymisen lisäksi jo viemäriverkostossa, jossa muodostunut metaani liukenee jäteveteen. Vastaavasti dityppioksidista jopa 90 % muodostuu aktiivilieteprosessin ilmastuksen nitrifikaatio- ja denitrifikaatioprosessien yhteydessä. Koska kasvihuonekaasupäästöt keskittyvät selvästi jätevedenpuhdistamoiden tiettyihin osiin, on päästövähennyskeinoja tarkasteltaessa tehokkainta keskittyä samoihin yksittäisiin kohtiin.

Sekä metaani- että dityppioksidipäästöjä on mahdollista vähentää nykyisillä laitoksilla usein eri keinoin joko muokkaamalla jo olemassa olevia yksikköprosesseja tai korvaamalla kokonaisia prosesseja uusilla menetelmillä. Metaanin haihtuminen ilmakehään nykyisiltä laitoksilta voidaan estää kattamalla lietteen mädätysreaktorit, kuivaus- ja varastointisäiliöt ja ohjata haihtunut metaani joko varastoitavaksi tai poltettavaksi yhdistettyyn sähkön- ja lämmön tuotantoon tai soihduun.

Dityppioksidipäästöjen vähentämisessä yksinkertaisin keino on aktiivilieteprosessin ilmastusaltaiden prosessiparametrien optimointi siten, että nitrifikaatiolle ja denitrifikaatiolle optimaalit olosuhteet pysyisivät mahdollisimman vakiona jatkuvasti. Yleisesti suuret reaktoritilavuudet minimoivat esimerkiksi pH:n ja nitraattipitoisuuksien äkillisiä muutoksia paremmin kuin pienet reaktoritilavuudet. Happipitoisuutta on mahdollista ylläpitää optimaalilla tasolla automatiikan avulla. Lisäksi on olemassa erilaisia biosuodatuksen perustuvia menetelmiä, joilla voidaan sitoa dityppioksidia ja metaania suoraan kaasuvirtauksesta ja muuttaa ne vähemmän haitalliseen muotoon. Näiden menetelmien ongelmana ovat kuitenkin suuret kustannukset.

Tulevaisuudessa yleistyvien anaerobisten jätevedenpuhdistusmenetelmien avulla voidaan saavuttaa alhaisemmat päästötasot samalla maksimoiden energiantuotannon määrä. Potentiaalisia menetelmiä typenpoistoon on lisäksi mikrolevien soveltaminen typenpoistoon ja muun muassa CANDO-prosessin hyödyntäminen rejektivesien ja mahdollisesti jopa koko laitoksen mittakaavassa.

Haihduntapäästöjä on siis mahdollista vähentää jo olemassa olevilla jätevedenpuhdistamoilla sekä suunnitteilla ja rakenteilla olevilla uusilla laitoksilla. Nykyisten trendien mukaisesti jätevedenpuhdistus tulee keskittymään tulevaisuudessa suuriin keskitettyihin laitoihin, joissa yksikköpäästöt ovat selvästi pienemmät kuin pienemmillä laitoksilla. Kuitenkin lisää tietoa kaivataan muun muassa dityyppioksidin muodostumisen yhteydestä eri prosessiparametreihin ja työssä mainittujen uusien dityyppioksidivähennyskeinojen soveltamisesta laajemmassa mittakaavassa.

# LÄHTEET

1. A 888/2006. Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2006/20060888>
2. J. Laitinen, J. Nieminen, R. Saarinen, S. Toivikko, Paras käyttökelpoinen tekniikka (BAT), Yhdyskuntien jätevedenpuhdistamot, Suomen ympäristö 3/2014, Helsinki: Ympäristöministeriö, 2014, 81 sivua.
3. H.S. Eggleston, L. Buendia, K. Miwa, T. Ngara, K. Tanabe, 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Vol. 5: Waste, 2006. Saatavissa (viitattu 10.10.2020): <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol5.html>
4. M.J. Kampschreur, M.C.M. van Loosdrecht, Finding the balance between greenhouse gas emission and energy efficiency of wastewater treatment, Water-Energy Interactions in Water Reuse, Vol. 11, 2012, pp. 161–168
5. M. Latvala, Jätevesilietteen anaerobinen käsittely ja hyötykäyttö, Bionova Engineering, 2005. Saatavissa (viitattu 6.9.2020): [http://www.motiva.fi/files/7934/Jatevesilietteen\\_an-aerobinen\\_kasittely\\_ja\\_biokaasun\\_hyotykaytto.pdf](http://www.motiva.fi/files/7934/Jatevesilietteen_an-aerobinen_kasittely_ja_biokaasun_hyotykaytto.pdf)
6. M. Latvala, Paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT). Biokaasun tuotanto suomalaisessa toimintaympäristössä, Suomen Ympäristö 24/2009.
7. E. Karttunen, Vesihuoltotekniikan perusteet, Helsinki: Opetushallitus, 1999, 207 sivua.
8. D. Gupta, S. Singh, Greenhouse Gas Emissions From Wastewater Treatment Plants: A Case Study of Noida, Journal of Water Sustainability, Vol. 2, 2012, pp. 131–139.
9. E. Karttunen, T. Tuhkanen, H. Kiuru, Vesihuolto 2, Helsinki: Suomen Rakennusinsinööriliitto, 2004, 684 sivua.
10. HSY, Viikinmäen jätevedenpuhdistamo. Saatavissa (viitattu 12.8. 2020): <http://vara.hsy.fi/hsy/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/jatevedenpuhdistus/viikinmaki/sivut/default.html>
11. Suomen Vesilaitosyhdistys ry, Teknis-taloudellinen tarkastelu jätevesien käsittelyn tehostamisesta Suomessa, Helsinki, 2016, 122 sivua.
12. M. Vilpanen, S. Toivikko, Yhdyskuntalietteen käsittelyn ja hyödyntämisen nykytilannekatsaus, Helsinki: Suomen Vesilaitosyhdistys, 2017, 38 sivua.
13. T. Keränen, Puhdistamolietteellä kasvatettu ruoka ei mene enää kaupaksi – kuluttaja ei halua syödä viemäriin laskemiaan aineita, Yle Uutiset, 2018. Saatavissa (viitattu 12.8.2020): <https://yle.fi/uutiset/3-10148145>
14. Core Writing Team, R.K. Pachauri, L.A. Meyer, Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, 2014, 151 p.
15. T. Tukiainen, Vesihuoltolaitosten kasvihuonekaasupäästöt Suomessa, Teknillinen korkeakoulu, 2009, diplomityö

16. V. Parravicini, K. Svardal, J. Krampe, Greenhouse Gas Emissions from Wastewater Treatment Plants, *Energy Procedia*, Vol. 97, 2016, pp. 246–253.
17. J.L. Campos, D. Valenzuela-Heredia, A. Pedrouso, A. Val del Río, M. Belmonte, A. Moquera-Corral. Greenhouse Gases Emissions from Wastewater Treatment Plants: Minimization, Treatment, and Prevention, *Journal of chemistry*, Vol. 2016, 2016, pp. 1–12.
18. M.R.J. Daelman, E.M. van Voorthuizen, U.G.J.M. van Dongen, E.I.P. Volcke, M.C.M. van Loosdrecht, Methane emission during municipal wastewater treatment, *Water Research*, Vol. 46, 2012, pp. 3657–3670.
19. P.M. Czepiel, P.M. Crill, R.C. Harriss, Methane emissions from municipal wastewater treatment processes, *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, 1993, pp. 2472–2477.
20. J. Wang, J. Zhang, H. Xie, P. Qi, Y. Ren, Z. Hu, Methane emissions from a full-scale A/A/O wastewater treatment plant, *Bioresource Technology*, Vol. 102, pp. 5479–5485.
21. Y. Law, L. Ye, Y. Pan, Z. Yuan, Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes, *Philosophical transactions of the Royal Society of London Series B, Biological sciences*, Vol. 367, 2012, pp. 1265–1277.
22. J. Foley, D. de Haas, Z. Yuan, P. Lant, Nitrous oxide generation in full-scale biological nutrient removal wastewater treatment plants, *Water Research*, Vol. 44, 2010, pp. 831–844.
23. P. Czepiel, P. Crill, R. Harriss, Nitrous Oxide Emissions from Municipal Wastewater Treatment, *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, 1995, pp. 2352–2356.
24. P. Peu, F. Béline, S. Picard, A. Hédut, Measurement and quantification of nitrous oxide emissions from municipal activated sludge plants in France, *Proceedings of the 5th IWA World Water Congress*, 2006, International Water Association.
25. United States Environmental Protection Agency, Global Anthropogenic Non-co<sub>2</sub> Greenhouse Gas Emissions 1990–2020, Washington DC 2006, 160 p. Saatavissa (viitattu 14.9.2020): [https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-08/documents/epa\\_global\\_nonco2\\_projections\\_dec2012.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-08/documents/epa_global_nonco2_projections_dec2012.pdf)
26. T. Yamashita, M. Shiraishi, H. Yokoyama, A. Ogino, R. Yamamoto-Ikemoto, T. Osada, Evaluation of the Nitrous Oxide Emission Reduction Potential of an Aerobic Bioreactor Packed with Carbon Fibres for Swine Wastewater Treatment, *Energies*, Vol. 12, 2019, pp. 1–13.
27. M.J. Kampschreur, H. Temmink, R. Kleerebezem, M.S.M. Jetten, M.C.M. van Loosdrecht, Nitrous oxide emission during wastewater treatment, *Water Research*, Vol. 43, 2009, pp. 4093–4103.
28. J.H. Ahn, S. Kim, H. Park, B. Rahm, K. Pagilla, K. Chandran, N<sub>2</sub>O Emissions from Activated Sludge Processes, 2008–2009: Results of a National Monitoring Survey in the United States, *Environmental Science & Technology*, Vol. 44, 2010, pp. 4505–4511.
29. D. Gupta, S. Singh, Energy use and greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants, *International Journal of Environmental Engineering*, Vol. 7, 2015, pp. 1–10.
30. Y. Liu, B-J. Ni, K.R. Sharma, Z. Yuan, Methane emission from sewers, *Science of The Total Environment*, Vol. 524–525, 2015, pp. 40–51.

31. A. Guisasola, D. de Haas, J. Keller, Z. Yuan, Methane formation in sewer systems, *Water Research*, Vol. 42, 2008, pp. 1421–1430.
32. J.H. IV Lienhard, J.H. V Lienhard, *A Heat Transfer Textbook*, 5th ed., Phlogiston Press, 2019, 784 p.
33. L.S. Rothman, I.E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner, P.F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L.R. Brown, A. Campargue, K. Chance, E.A. Cohen, L.H. Coudert, V.M. Devi, B.J. Drouin, A. Fayt, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, J.J. Harrison, J.M. Hartmann, C. Hill, J.T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R.J. Le Roy, G. Li, D.A. Long, O.M. Lyulin, C.J. Mackie, S.T. Massie, S. Mikhailenko, H.S.P. Müller, O.V. Naumenko, A.V. nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E.R. Polovtseva, C. Richard, M.A.H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G.C. Toon, V.I.G. Tyuterev, G. Wagner, The HITRAN2012 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol. 130, 2013, pp. 4–50.
34. J.P. Holman, *Heat Transfer*, New York: McGraw-Hill, 2010, pp. 457–459.
35. Y. Law, P. Lant, Z. Yuan, The effect of pH on N<sub>2</sub>O production under aerobic conditions in a partial nitrification system, *Water Research*, Vol. 45, 2011, pp. 5934–5944.
36. E. Giraldo, Nitrous Oxide Emissions from Wastewater Treatment Plants. A Balancing Act, *Proceedings of the Water Environment Federation*, Vol. 2009, 2009, pp. 357–376.
37. O.D. Frutos, G. Quijano, R. Pérez, R. Muñoz, Simultaneous biological nitrous oxide abatement and wastewater treatment in a denitrifying off-gas bioscrubber, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 288, 2016, pp. 28–37.
38. N. Morales, Á. Val del Río, J.R. Vázquez-Padín, R. Méndez, A. Mosquera-Corral, J.L. Campos. Integration of the Anammox process to the rejection water and main stream lines of WWTPs, *Chemosphere*, Vol. 140, 2015, pp. 99–105.
39. B. Kartal, M.M.M Kuypers, G. Lavik, J. Schalk, H.J.M. Op den Camp, M.S.M. Jetten, M. Strous, Anammox bacteria disguised as denitrifiers: nitrate reduction to dinitrogen gas via nitrite and ammonium, *Environmental Microbiology*, Vol. 9, 2007, pp. 635–642.
40. Y.D. Scherson, S-G. Woo, C.S Criddle, Production of Nitrous Oxide From Anaerobic Digester Centrate and Its Use as a Co-oxidant of Biogas to Enhance Energy Recovery, *Environmental Science & Technology*, Vol. 48, 2014, pp. 5612–5619.
41. Y.D. Scherson, G.F. Wells, S-G. Woo, J. Lee, J. Park, B.J. Cantwell, C.S. Criddle, Nitrogen removal with energy recovery through N<sub>2</sub>O decomposition, *Energy & Environmental Science*, Vol. 6, 2013, pp. 241–248.
42. M. Weißbach, P. Thiel, J.E. Drewes, K. Koch, Nitrogen removal and intentional nitrous oxide production from reject water in a coupled nitrification/nitrous denitrification system under real feed-stream conditions, *Bioresource Technology*, Vol. 255, 2018, pp. 58–66.
43. J.B.K. Park, R.J. Craggs, Nutrient removal in wastewater treatment high rate algal ponds with carbon dioxide addition, *Water Science and Technology*, Vol. 63, 2011, 1758–1764.
44. C. Alcántara, R. Muñoz, Z. Norvill, M. Plouviez, B. Guieysse, Nitrous oxide emissions from high rate algal ponds treating domestic wastewater, Vol. 177, *Bioresource Technology*, 2015 pp. 110–117.

45. B.D. Shoener, I.M. Bradley, R.D. Cusick, J.S. Guest, Energy positive domestic wastewater treatment: the roles of anaerobic and phototrophic technologies. *Environmental Science: Processes & Impacts*, Vol. 16, 2014, pp. 1204–1222.
46. M. Kymäläinen, O. Pakarinen, Biokaasuteknologia: Raaka-aineet, prosessointi ja loppu-tuotteiden hyödyntäminen, HAMK:in e-julkaisuja, 36/2015.
47. T.L. Hansen, S.G. Sommer, S. Gabriel, T.H. Christensen, Methane Production during Storage of Anaerobically Digested Municipal Organic Waste, *Journal of Environmental Quality*, Vol. 35, 2006, pp. 830–836.
48. J. Nikiema, R. Brzezinski, M. Heitz,. Elimination of methane generated from landfills by biofiltration: a review, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, Vol. 6, 2007, pp. 261–284.
49. M. Cui, A. Ma, H. Qi, X. Zhuang, G. Zhuang. Anaerobic oxidation of methane: an “active” microbial process, *MicrobiologyOpen*, Vol. 4, pp. 1–11.
50. G. Jagersma, R. Meulepas, I. Heikamp- de Jong, J. Gieteling, A. Klimiuk, S. Schouten, J. Sinninghe-Damste, P. Lens, A. Stams, Microbial diversity and community structure of a highly active anaerobic methane-oxidizing sulfate-reducing enrichment, *Environmental microbiology*, Vol 11, 2009, pp. 3223–3332.
51. M. Veillette, M. Girard, P. Viens, R. Brzezinski, M. Heitz, Function and limits of biofilters for the removal of methane in exhaust gases from the pig industry, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol 94, 2012, pp. 601–611.
52. J. Zhu, Q. Wang, M. Yuan, G-Y. A., Tan, F. Sun, C. Wang C, W. Wu, P-H., Lee. Micro-biology and potential applications of aerobic methane oxidation coupled to denitrification (AME-D) process: A review, *Water Research*, Vol. 90, 2016, pp. 203–215.